

2754  
05

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 2 年   8 月 2 0 日  
Date of Application:

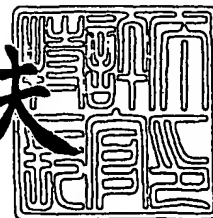
出 願 番 号      特 願 2 0 0 2 - 2 3 9 9 7 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 2 - 2 3 9 9 7 2 ]

出 願 人      株式会社神戸製鋼所  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 6 8 2 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 30595

【提出日】 平成14年 8月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24  
C22C 5/08  
C23C 14/06  
C23C 14/14

【発明の名称】 光情報記録媒体用反射膜と半透過反射膜、および光情報  
記録媒体ならびに光情報記録媒体用スパッタリングター  
ゲット

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所  
神戸総合技術研究所内

【氏名】 田内 裕基

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所  
神戸総合技術研究所内

【氏名】 中井 淳一

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所  
神戸総合技術研究所内

【氏名】 高木 勝寿

【特許出願人】

【識別番号】 000001199

【氏名又は名称】 株式会社神戸製鋼所

## 【代理人】

【識別番号】 100067828

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703961

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光情報記録媒体用反射膜と半透過反射膜、および光情報記録媒体ならびに光情報記録媒体用スパッタリングターゲット

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Biおよび/またはSbを合計で0.005～0.4%（以下、特記しない限り原子%を表す）含有するAg基合金であることを特徴とする光情報記録媒体用Ag基合金反射膜または半透過反射膜。

【請求項2】 上記Ag基合金は、希土類金属元素の少なくとも1種を含有するものである請求項1に記載の光情報記録媒体用Ag基合金反射膜または半透過反射膜。

【請求項3】 上記希土類金属元素は、Ndおよび/またはYである請求項2に記載の光情報記録媒体用Ag基合金反射膜または半透過反射膜。

【請求項4】 上記希土類金属元素としてNdおよび/またはYを合計で0.1～2%含有するものである請求項3に記載の光情報記録媒体用Ag基合金反射膜または半透過反射膜。

【請求項5】 上記Ag基合金は、Cu, Au, Rh, Pd, Ptから選ばれる少なくとも1種を合計で0.1～3%含有するものである請求項1～4のいずれかに記載の光情報記録媒体用Ag基合金反射膜または半透過反射膜。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のAg基合金で構成されていることを特徴とする光情報記録媒体用Ag基合金スパッタリングターゲット。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載のAg基合金反射膜を備えることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項8】 請求項1～5のいずれかに記載のAg基合金半透過反射膜を備えることを特徴とする光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、CD (Compact Disc) やDVD (Digital Versatile Disc) 等の光情報記録媒体の分野において、高熱伝導率・高反射率・高耐久性を有する光情報記録

媒体用反射膜と半透過反射膜、およびそれらの反射膜又は半透過反射膜の成膜に使用される光情報記録媒体用スパッタリングターゲット、ならびにそれらの反射膜または半透過反射膜を備える光情報記録媒体に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

光情報記録媒体（光ディスク）にはいくつかの種類があり、記録再生方式から①読み出し専用型、②追記型、③書き換え型の三種類に大別される。

#### 【0003】

まず、①の読み出し専用型の光ディスクは、凹凸のピット（記録データ）が形成された透明プラスチック（例えば、ポリカーボネート等）基板上にAl, Ag, Auなどを主成分とする反射膜（金属膜）が積層された構造を有しており、該光ディスクに照射されたレーザー光の反射率差や位相差を検出することによって、記録データの再生を行うものである。この光ディスクには、反射膜が成膜された透明プラスチック基板からなる片面一層タイプや、反射膜が成膜された透明プラスチック基板と半透過反射膜が成膜されたものを接着剤で貼り合わせることで記録容量を増加させた片面二層タイプなどがあり、かかる方式を採用した光ディスクとしては、CD-ROM、DVD-ROM等が挙げられる。

#### 【0004】

次に、②の追記型の光ディスクは、透明プラスチック基板上に記録膜（有機色素膜）と反射膜（金属膜）が積層された構造を有しており、該光ディスクでは、レーザー光照射により記録膜を発熱・分解させ、グルーブ（基板に予め刻まれている案内溝）を変形させることによってデータを記録し、該記録膜の分解部分の反射率と非分解部分の反射率との差をレーザー光で検出することによってデータの再生を行うものである。この光ディスクでは、一度記録されたデータを書き換えられないこと（一回限りの記録と繰り返し再生）が特徴であり、かかる方式を採用した光ディスクとしては、CD-R、DVD-R、DVD+R等が挙げられる。

#### 【0005】

また、③の書き換え型の光ディスクは、透明プラスチック基板上に誘電体保護膜／記録膜／誘電体保護膜／反射膜（金属膜）が積層された構造を基本構造とし

ており、レーザー光照射によって生じる記録膜の結晶質-非晶質の可逆的な相変化を利用してデータを記録し、記録したデータの再生は、記録膜の結晶質部分と非晶質部分との反射率差をレーザー光で検出することによって行われる。この光ディスクの特徴は、データを千回から十万回書き換えられること（繰り返しの記録と再生）である。かかる方式の光ディスクとしては、CD-RW、DVD-RAM、DVD-RW、DVD+RW等が挙げられる。

#### 【0006】

前述した①～③の光ディスクが有する反射膜または半透過反射膜には、熱伝導率、反射率、耐久性の観点から、Au, Al, Ag、あるいはこれらを主成分とする合金が広く使用されている。

#### 【0007】

これらの中でもAuを主成分とするAu系反射膜は耐久性（化学的安定性と熱的安定性）に優れるため、光ディスクの記録再生特性を経時劣化させにくい。しかしながら、原料費が高価であり、更に次世代の光ディスク（Blu-ray Disc等）で使用される青紫色レーザー（波長：405nm）に対しては、要求される高反射率が得られ難いという問題がある。

#### 【0008】

Alを主成分とするAl系反射膜は原料費が安価であるため、光ディスクのコストダウンを図ることができ、さらに次世代光ディスクで使用される青紫色レーザーに対して高い反射率が得られるという特徴がある。しかしながら、Au系反射膜に比較すると耐久性が低く、さらに追記型／書き換え型光ディスクの反射膜として用いる際に求められる熱拡散膜としての機能を発揮させるための高い熱伝導率が得られないという問題がある。

#### 【0009】

Agを主成分とするAg系反射膜は、次世代光ディスクで用いられる青紫色レーザーに対する高反射率、追記型／書き換え型のディスクに求められる高熱伝導率を有しているに加えて、Au系反射膜に比べて原料費が安価であるといった特徴があり、反射膜や半透過反射膜として有望な材料である。しかし、耐久性の点においては、Al系反射膜よりは優れているものの、Au系反射膜に匹敵するほどの高

い耐久性は備えておらず、光ディスクの反射膜や半透過反射膜として実用化するには、Agが本来有している高反射率と高熱伝導率を損なうことなく、耐久性を改善する必要がある。

#### 【0010】

このようなAg系反射膜の耐久性の向上手段については、次のような改善策が報告されている。例えばUSP No. 6007889号公報では、AgにAu, Pd, Cu, Rh, Ru, Os, Ir, Ptを添加することにより、また特開平6-208732号公報では、AgにPd, Cuを添加することにより、それぞれ耐久性（化学的安定性）を向上させている。更に、本発明者らも、特開2002-15464号公報において、Agに希土類金属元素を添加することによって耐久性（結晶粒成長の抑制などの熱的安定性）を向上させる方法を提案している。

#### 【0011】

しかし、高倍速記録DVDや次世代光ディスクでは、反射膜に対する要求特性が更に高まっており、今まで以上に高レベルの耐久性、熱伝導率および反射率が求められる。

#### 【0012】

特に耐久性に関しては、塩素をはじめとするハロゲン元素に対する高い耐食性が要求されている。この要求は、ハロゲン元素を含有する有機色素記録膜、保護膜、接着剤層などと反射膜が直接積層される追記型光ディスクの場合に特に顕著である。また次世代光ディスクは、DVDとは異なって、透明プラスチック基板上にまず反射膜を成膜し、その上に誘電体保護膜／記録膜／誘電体保護膜／を積層成膜する逆積層構造であるため、記録再生特性の劣化を抑えるために反射膜の表面粗度を極めて小さくしなければならず、さらに熱的負荷を受けても表面粗度の安定性を維持し得ることが求められる。

#### 【0013】

また熱伝導率に関しては、レーザー光照射により記録膜の極微小領域で発生した熱を急速に拡散させる必要があり、反射膜には熱拡散膜としての機能も併せ持たせるため高熱伝導率が要求される。

#### 【0014】

さらに反射率に関しては、高倍速DVDや次世代光ディスクで使用される青紫色レーザーに対しても高反射率を有することが求められている。

#### 【0015】

しかしながら、これら全ての要求を満たすAg基合金はまだ見出されておらず、高倍速DVDや次世代光ディスク用として高い信頼性を確保するには、高熱伝導率、高反射率および高耐久性の全ての要求特性を具備するAg基合金が強く求められている。

#### 【0016】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上のような状況に鑑みてなされたもので、その目的は、純Agや従来のAg合金に比較して、高熱伝導率・高反射率・高耐久性を有するAg基合金を見出すことにより、高倍速DVDや次世代光ディスク用として高い信頼性を有する光情報記録媒体用Ag基合金反射膜または半透過反射膜、およびこれらの反射膜または半透過反射膜の成膜に使用される光情報記録媒体用Ag基合金スパッタリングターゲット、並びにこれらの反射膜または半透過反射膜を備える光情報記録媒体を提供することにある。

#### 【0017】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決し得た本発明に係る光情報記録媒体（光ディスク）用反射膜および半透過反射膜とは、Biおよび/またはSbを合計で0.005～0.4%（以下、特記しない限り原子%を表す）含有するAg基合金によって構成されているところに要旨を有する。このような組成のAg基合金である反射膜および半透過反射膜は、高反射率・高熱伝導率と共に高耐久性を兼ね備えている。

#### 【0018】

上記Ag基合金としてより好ましいのは、希土類金属元素を少なくとも1種を含有するものであり、該希土類金属元素としてNdおよび/またはYを含有するものは、一段と優れた耐久性（特に熱的安定性）を発揮するので好ましい。尚、Ndおよび/またはYは合計で0.1～2%含有させるのが好ましい。

#### 【0019】



また、上記Ag基合金には、Cu, Au, Rh, Pd, Ptから選ばれる少なくとも1種を含有させることも有効であり、これらの元素を合計で0.1~3%含有させると、高耐久性、特に優れた化学的安定性に由来して外観変化を抑制し、高反射率を維持することができる。

#### 【0020】

尚、本発明には上述のAg基合金で構成されている光情報記録媒体用Ag基合金スパッタリングターゲットも含まれる。

#### 【0021】

さらに、上記Ag基合金からなる反射膜または半透過反射膜を備える光情報記録媒体も本発明の好ましい実施態様の一つである。

#### 【0022】

##### 【発明の実施の形態】

本発明者らは、上述した様な課題の下で、高熱伝導率、高反射率ならびに高耐久性を有する光情報記録媒体用Ag基合金反射膜または半透過反射膜を提供すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、Biおよび／またはSbを合計で0.005~0.4%含有するAg基合金は、純Agに匹敵する高反射率、高熱伝導率を有すると共に、純Agを凌駕する高レベルの耐久性を発揮し得ることを見出し、本発明を完成した。以下、本発明について詳細に説明する。

#### 【0023】

本発明の光情報記録媒体用Ag基合金反射膜または半透過反射膜は、必須元素としてBiおよび／またはSbを合計で0.005~0.4%含むAg基合金からなるものである。このようなAg基合金からなる反射膜または半透過反射膜は、純Agに匹敵する高熱伝導率と高反射率を有するばかりでなく、卓越した耐久性（熱的安定性および化学的安定性）を有している。

#### 【0024】

通常、スパッタリング法などによって成膜された純Ag薄膜は、多数の結晶欠陥（空孔、転位、粒界など）を含み、この結晶欠陥を介してAg原子が容易に拡散するため、純Ag薄膜を高温高湿環境下で保持すると、Ag原子が各所で拡散・凝集し、表面粗度や結晶粒径が増大する。また、塩素イオンの如きハロゲンイオンを含

む環境下においても同様に、Ag原子は容易に拡散・凝集する。こうした凝集に起因する薄膜表面の変化は反射率の低下を引き起こし、光ディスクの記録再生特性を著しく劣化させる。特に、DVD-ROMに使用される極薄の半透過反射膜では、凝集が及ぼす反射率への影響が大きく、光ディスクの再生特性を著しく劣化させる。

#### 【0025】

上記問題の解決策としては、これまでもAgの合金化が検討されており、例えば、Agへの貴金属元素（Au、Pd、Ptなど）の添加や、希土類金属元素（Yなど）の添加による合金化が提案されてきた。

#### 【0026】

しかし、Agに貴金属元素（Au、Pd、Ptなど）を添加して合金化すると、塩素イオン等の影響によるAg原子の凝集は抑制されるものの、高温高湿下での保持によるAg原子の凝集は抑制できない。また、希土類金属元素（Yなど）を添加して合金化する方法では、高温高湿下での保持によるAg原子の凝集は抑制されるものの、塩素イオン等の影響によるAg原子の凝集は抑制できない。即ちいずれの元素群を用いた合金化でも、高温高湿下での保持および塩素イオンの影響の双方に由来するAg原子の凝集を同時に抑制することはできない。

#### 【0027】

ところが本発明者らによれば、Biおよび／またはSbを合計で0.005%以上含むAg基合金とすることにより、高温高湿下での保持および塩素イオンの影響によるAg原子の凝集を同時に抑制できるのである。しかも、これらの元素は、その添加量を増加するにつれて、より明確な凝集抑制効果を発揮することが確認された。ただし、Agへの上記の元素の添加は、純Ag薄膜に対して熱伝導率と反射率を低下させる傾向があり、この傾向は上記元素の添加量を増加するにつれて顕著となり、結果としてAg基合金薄膜の熱伝導率と反射率を低下させる。

#### 【0028】

上記元素の添加量について、次世代光ディスクで使用する青紫色レーザーに対する高反射率を確保するという観点からすると、総添加量の上限を3%まで高めることができる。しかし、総添加量が0.4%を超えると、高倍速DVDや次世代光デ

ィスクの反射膜に求められる高熱伝導率を確保出来なくなるので、高反射率と高熱伝導率の両特性を確保するための要件として、総添加量の上限を0.4%と定めた。一方、総添加量が0.005%未満では、Biおよび／またはSb元素の添加による凝集抑制効果が有効に発揮されない。好ましくは0.01%以上、0.3%以下、より好ましくは0.05%以上、0.2%以下である。

#### 【0029】

尚、本発明では、Biおよび／またはSbを含むAg基合金の耐久性、特に熱的安定性をさらに向上させる目的で、上記元素以外に希土類金属元素を添加することも有効である。これらの元素は、高温高湿下での保持によるAg原子の凝集をさらに抑制して、耐久性を一段と高める効果を有している。該希土類金属元素としては、Ndおよび／またはYが好ましく、上述のAg基合金に対するこれらの元素の添加量は、Ndおよび／またはYを合計で0.1%以上、2%以下とすることが好ましい。0.1%未満では、上記元素の添加による有効な効果が得られず、2%を超えて添加すると高い熱伝導率が得られないからである。好ましくは0.1%以上、1%以下、より好ましくは0.1%以上、0.5%以下である。

#### 【0030】

さらに、Biおよび／またはSbを含むAg基合金の耐久性、特に化学的安定性を向上させる目的で、Cu、Au、Rh、Pd、Ptから選ばれる少なくとも1種を添加してもよい。これらの元素は、塩素イオンの影響によるAg原子の凝集をさらに抑制して、耐久性を一段と高める効果を有しており、こうしたAg原子の凝集抑制効果を有効に発揮させるには、総添加量を0.1%以上、3%以下とすることが好ましい。より好ましくは0.1%以上、2%以下である。

#### 【0031】

また、Ag基合金のさらなる化学的安定性の向上を図るには、上記元素に加えてMg、Ti、Znを添加することも有効である。これらの元素の添加による耐久性向上効果はAu、Rh、Pd、Ptには及ばないものの、原料費が安価であることから、光ディスクのコストダウンを図る上で有益となる。なお、Mg、Ti、Znは、その添加量が多くなると熱伝導率と反射率を低下させるので、これら元素の総添加量の上限は3%とする。尚、以上の合金元素群については、1種の添加でも十分な効果は得

られるが、2種以上を組み合わせで添加した場合でも同様の効果が得られることは言うまでもない。ただし、希土類金属元素としてNdおよび／またはYを添加することにより得られる上記効果や、Cu、Au、Rh、Pd、Ptから選ばれる少なくとも1種を添加することにより得られる上記効果は、Biおよび／またはSbを含有するAg基合金に認められる特有の効果であり、例えば、純Agでは同様の効果は認められない。

### 【0032】

尚、例えば特開2001-184725号公報にも開示されている如く、AgにAl、Au、Cu、Co、Ni、Ti、V、Mo、Mn、Pt、Si、Nb、Fe、Ta、Hf、Ga、Pd、Bi、In、W、Zrから選ばれた少なくとも一つの元素を0.5～5%添加することにより耐腐食性の向上を図ったAg合金は知られている。しかし、Al、Au、Cu、Pt、Pdには、Ag薄膜を高温保持したときに生じるAg原子の凝集を抑制する効果がなく、本発明で解決課題として掲げる熱的安定性という観点からの耐久性改善効果は得られない。また、Biを0.5%以上添加することは熱伝導率を低下させるため好ましくなく、本発明からは除外される。また、特開2002-92959号公報には、Agに4～15質量%のCuと0.5質量%以上のAl、Zn、Cd、Sn、Sb、Irを添加することにより化学的安定性の向上を図ったAg合金が提示されている。しかし、Cu、Al、Zn、Cd、Sn、Irでは、高温下での保持によるAg原子の凝集抑制効果は得られない。また、Sbを0.5質量% (0.44%) 以上添加することは、Ag本来の熱伝導率を低下させるため好ましくない。従って、これら公知のAg合金は、その具体的な構成と作用効果において本発明とは明確に区別される。

### 【0033】

本発明の光情報記録媒体用Ag基合金反射膜およびAg基合金半透過反射膜は、前述した合金組成のAg基合金を、真空蒸着法やイオンプレーティング法やスパッタリング法などによって基板上に成膜することによって得ることができるが、これらの中でもスパッタリング法によって成膜されたものが推奨される。スパッタリング法により成膜されたAg基合金反射膜とAg基合金半透過反射膜は、他の成膜法により成膜された膜に比較して、合金元素分布や膜厚の膜面内均一性に優れており、反射膜としてより高レベルの特性（高熱伝導率、高反射率、高耐久性）が良

好に引き出され、高性能で信頼性の高い光ディスクの生産が可能となるからである。

#### 【0034】

尚、本発明における光情報記録媒体用Ag基合金反射膜とは、ディスク片面にのみ記録を行う単層記録の反射膜、もしくは多層記録の最上層の反射膜として用いられる薄膜で、透過率はほぼ0%で、反射率はディスクの構成により規定されるがおおよそ45%以上である。またその膜厚は、上述の反射率および透過率を満たす範囲で適宜決定すればよいが、標準的には50~200nm程度とすればよい。

#### 【0035】

また、本発明の半透過反射膜とは、ディスク片面に2層以上の多層記録を行う媒体の反射膜として用いられる膜で、透過率・反射率はディスクの構成によって規定されるが、おおよそ60~72%程度の透過率と18~30%程度の反射率を有する薄膜を意味する。またその膜厚は、上述の反射率および透過率を満たす範囲で適宜決定すればよいが、標準的には5~20nm程度とすればよい。

#### 【0036】

本発明の光情報記録媒体用Ag基合金スパッタリングターゲットは、溶解・ casting 法や粉末焼結法やスプレイフォーミング法などいずれの方法でも製造できるが、これらの中でも特に真空溶解・ casting 法によって製造されることが推奨される。真空溶解・ casting 法により製造されたAg基合金スパッタリングターゲットは、他の方法で製造されたものに比較して窒素や酸素などの不純物成分の含有量が少なく、このスパッタリングターゲットを用いて成膜された反射膜や半透過反射膜は、反射膜として高特性（高熱伝導率、高反射率、高耐久性）が効果的に引き出され、高性能ならびに信頼性の高い光ディスクの生産が可能となるからである。

#### 【0037】

本発明の光情報記録媒体は、本発明のAg基合金反射膜、半透過反射膜を備えていればよく、その他の光情報記録媒体としての構成は特に限定されず、光情報記録媒体分野において公知のあらゆる構成を採用することができるが、例えば上述のAg基合金からなる反射膜または半透過反射膜をポリカーボネート等の透明基板の片面に備えた本発明の光情報記録媒体は、高反射率、高熱伝導率および高耐久

性を有しているため、読み出し専用型、追記型、書き換え型などの光情報記録媒体に用いることができるのは勿論のこと、高倍速DVDや次世代光ディスクにも好適に用いることができる。

### 【0038】

#### 【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することはすべて本発明の技術範囲に包含される。尚、各特性は以下の方法で測定あるいは評価した。

### 【0039】

#### 〔Ag基合金薄膜の作製〕

DCマグネトロンスパッタリング法によって、ポリカーボネート基板（直径：50mm、厚さ：1mm）上に膜厚100nm（反射膜として）あるいは15nm（半透過反射膜として）の純Ag（試料番号1）、Ag-Bi合金（試料番号2～5）、Ag-Sb合金（試料番号6～9）、Ag-Bi-Nd合金（試料番号10～14）、Ag-Bi-Y合金（試料番号15～19）、Ag-Sb-Nd合金（試料番号20～24）、Ag-Sb-Y合金（試料番号25～29）、Ag-Bi-Cu合金（試料番号30～34）、Ag-Bi-Au合金（試料番号35～39）、Ag-Sb-Cu合金（試料番号40～44）、Ag-Sb-Au合金（試料番号45～49）、Ag-Bi-Nd-Cu合金（試料番号50）、Ag-Bi-Nd-Au合金（試料番号51）、Ag-Bi-Y-Cu合金（試料番号52）、Ag-Bi-Y-Au合金（試料番号53）、Ag-Sb-Nd-Cu合金（試料番号54）、Ag-Sb-Nd-Au合金（試料番号55）、Ag-Sb-Y-Cu合金（試料番号56）、Ag-Sb-Y-Au合金（試料番号57）Ag-Si合金（試料番号58）、Ag-Sn合金（試料番号59）の薄膜を成膜した。そして、これらのAg基合金薄膜の組成をICP（Inductively Coupled Plasma）発光分析法によって調べた。

### 【0040】

次に、作製された各Ag基合金薄膜を用いて、反射膜（膜厚100nm）あるいは半透過反射膜（15nm）としての特性（熱伝導率、反射率、耐久性）を調べた。特に、耐久性のうちの熱的安定性については、高温高湿試験前後の反射率変化と表面粗度（平均粗さ）と結晶粒径等を調べ、また耐久性のうちの化学的安定性について

ては塩水浸漬試験後の外観変化を調べて、各薄膜の耐久性を評価した。

#### 【0041】

##### 実験例1〔熱伝導率の測定〕

上述のようにして作製された膜厚100nmの各薄膜の熱伝導率を以下の方法で測定した。HIOKI社製3226mΩ Hi TESTERを用いて四探針法によりシート抵抗 $R_s$ を、そしてTENCOR INSTRUMENTS社製alpha-step250を用いて膜厚 $t$ を測定し、電気抵抗率 $\rho$ （＝シート抵抗 $R_s \times$ 膜厚 $t$ ）を算出してから、ヴィーデマン－フランツの法則により絶対温度300K（ $\approx 27^\circ\text{C}$ ）の熱伝導率 $\kappa$ （ $=2.51 \times$ 絶対温度 $T /$ 電気抵抗率 $\rho$ ）を算出した。なお、評価にあたっては、純Ag薄膜が有する熱伝導率：320W／（m・K）の8割以上に相当する256W／（m・K）以上を示すものを高熱伝導率を有すると判定した。結果を表1、2に示す。

#### 【0042】

表1、2から明らかな様に、純Ag薄膜（試料番号1）、Ag-Si合金（試料番号58）の薄膜および本発明の規定要件を満たす試料番号2～4、6～8、10～13、15～18、20～23、25～28、30～33、35～38、40～43、45～48、50～58のAg基合金薄膜は、いずれも高熱伝導率を有している。これらに対して、試料番号5、9、14、19、24、29、34、39、44、49のAg基合金薄膜は、合金元素の添加量が多過ぎるために所定の高熱伝導率が得られず、また、Ag-Sn合金（試料番号59）の薄膜でも高熱伝導率は得られていない。なお、RhやPdやPtの添加効果はCuまたはAuの添加効果と同様である。

#### 【0043】

【表1】

熱伝導率測定の結果

試料番号	組成	熱伝導率 [W/(m·K)]	高熱伝導率
1	純Ag	320	○
2	Ag-0.005at%Bi合金	319	○
3	Ag-0.2at%Bi合金	296	○
4	Ag-0.4at%Bi合金	271	○
5	Ag-0.6at%Bi合金	247	×
6	Ag-0.005at%Sb合金	319	○
7	Ag-0.2at%Sb合金	292	○
8	Ag-0.4at%Sb合金	264	○
9	Ag-0.6at%Sb合金	236	×
10	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Nd合金	296	○
11	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Nd合金	294	○
12	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd合金	287	○
13	Ag-0.2at%Bi-2at%Nd合金	260	○
14	Ag-0.2at%Bi-3at%Nd合金	242	×
15	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Y合金	296	○
16	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Y合金	294	○
17	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y合金	288	○
18	Ag-0.2at%Bi-2at%Y合金	262	○
19	Ag-0.2at%Bi-3at%Y合金	245	×
20	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Nd合金	292	○
21	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Nd合金	290	○
22	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd合金	283	○
23	Ag-0.2at%Sb-2at%Nd合金	256	○
24	Ag-0.2at%Sb-3at%Nd合金	238	×
25	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Y合金	292	○
26	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Y合金	290	○
27	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y合金	284	○
28	Ag-0.2at%Sb-2at%Y合金	258	○
29	Ag-0.2at%Sb-3at%Y合金	241	×

【0044】



【表2】

熱伝導率測定の結果

試料番号	組成	熱伝導率 [W/(m·K)]	高熱伝導率
1	純Ag	320	○
30	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Cu合金	296	○
31	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Cu合金	295	○
32	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Cu合金	290	○
33	Ag-0.2at%Bi-3at%Cu合金	260	○
34	Ag-0.2at%Bi-4at%Cu合金	248	×
35	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Au合金	296	○
36	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Au合金	295	○
37	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Au合金	290	○
38	Ag-0.2at%Bi-3at%Au合金	262	○
39	Ag-0.2at%Bi-4at%Au合金	251	×
40	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Cu合金	292	○
41	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Cu合金	291	○
42	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Cu合金	286	○
43	Ag-0.2at%Sb-3at%Cu合金	256	○
44	Ag-0.2at%Sb-4at%Cu合金	244	×
45	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Au合金	292	○
46	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Au合金	291	○
47	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Au合金	286	○
48	Ag-0.2at%Sb-3at%Au合金	258	○
49	Ag-0.2at%Sb-4at%Au合金	247	×
50	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd-0.5at%Cu合金	281	○
51	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd-0.5at%Au合金	281	○
52	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y-0.5at%Cu合金	282	○
53	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y-0.5at%Au合金	282	○
54	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd-0.5at%Cu合金	277	○
55	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd-0.5at%Au合金	277	○
56	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y-0.5at%Cu合金	278	○
57	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y-0.5at%Au合金	278	○
58	Ag-0.2at%Si合金	265	○
59	Ag-0.2at%Sn合金	248	×

【0045】

## 実験例2 [反射率の測定]

上述の様にして作製された膜厚100nmの各Ag基合金薄膜の可視光（波長：400～800nm）に対する反射率を、日本科学エンジニアリング社製Polar Kerr Scope NEO ARK MODEL BH-810を用いて測定した。なお、高反射率の評価にあたっては、純Ag薄膜の反射率である90.8%（波長405nm）と92.5%（波長650nm）に対して80%以上（波長405nm）と88%以上（波長650nm）を示すものを、高反射率を有すると判定した。ここで、波長405nmは次世代光ディスクで使用されるレーザー光の波長であり、波長650nmはDVDで使用されるレーザー光の波長である。結果を表3、4に示す。

### 【0046】

表3、4から明らかな様に、純Ag薄膜（試料番号1）、Ag-Si合金（試料番号58）、Ag-Sn合金（試料番号59）の薄膜および本発明の規定要件を満たす試料番号2～4、6～8、10～13、15～18、20～23、25～28、30～33、35～38、40～43、45～48、50～59のAg基合金薄膜は、いずれも高熱反射率を有している。これらに対し、試料番号5、9、14、19、24、29、34、39、44、49のAg基合金薄膜は、合金元素の添加量が多過ぎるため所定の高反射率が得られていない。なお、RhやPdやPtの添加効果はCuまたはAuの添加効果と同様である。

### 【0047】

【表 3】

反射率測定の結果

試料番号	組成	純Agに対する反射率 [%]		高反射率
		波長 405nm	波長 650nm	
1	純Ag	90.8	92.5	○
2	Ag-0.005at%Bi合金	90.7	92.5	○
3	Ag-0.2at%Bi合金	86.2	90.8	○
4	Ag-0.4at%Bi合金	81.6	89.1	○
5	Ag-0.6at%Bi合金	77.0	87.4	×
6	Ag-0.005at%Sb合金	90.7	92.5	○
7	Ag-0.2at%Sb合金	86.1	90.7	○
8	Ag-0.4at%Sb合金	81.4	88.9	○
9	Ag-0.6at%Sb合金	76.7	87.1	×
10	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Nd合金	86.2	90.8	○
11	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Nd合金	85.9	90.7	○
12	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd合金	84.8	90.3	○
13	Ag-0.2at%Bi-2at%Nd合金	80.7	88.6	○
14	Ag-0.2at%Bi-3at%Nd合金	78.0	87.5	×
15	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Y合金	86.2	90.8	○
16	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Y合金	85.9	90.7	○
17	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y合金	84.7	90.2	○
18	Ag-0.2at%Bi-2at%Y合金	80.3	88.4	○
19	Ag-0.2at%Bi-3at%Y合金	77.4	87.2	×
20	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Nd合金	86.1	90.7	○
21	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Nd合金	85.8	90.6	○
22	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd合金	84.7	90.2	○
23	Ag-0.2at%Sb-2at%Nd合金	80.6	88.5	○
24	Ag-0.2at%Sb-3at%Nd合金	77.9	87.4	×
25	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Y合金	86.1	90.7	○
26	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Y合金	85.8	90.6	○
27	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y合金	84.6	90.1	○
28	Ag-0.2at%Sb-2at%Y合金	80.2	88.3	○
29	Ag-0.2at%Sb-3at%Y合金	77.3	87.1	×

【0048】

【表4】

反射率測定の結果

試料番号	組成	純Agに対する反射率 [%]		高反射率
		波長 405nm	波長 650nm	
1	純Ag	90.8	92.5	○
30	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Cu合金	86.2	90.8	○
31	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Cu合金	86.0	90.7	○
32	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Cu合金	85.3	90.4	○
33	Ag-0.2at%Bi-3at%Cu合金	81.0	88.3	○
34	Ag-0.2at%Bi-4at%Cu合金	79.3	87.5	×
35	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Au合金	86.2	90.8	○
36	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Au合金	86.0	90.7	○
37	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Au合金	85.4	90.4	○
38	Ag-0.2at%Bi-3at%Au合金	81.5	88.5	○
39	Ag-0.2at%Bi-4at%Au合金	79.9	87.7	×
40	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Cu合金	86.1	90.7	○
41	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Cu合金	85.9	90.6	○
42	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Cu合金	85.2	90.3	○
43	Ag-0.2at%Sb-3at%Cu合金	80.9	88.2	○
44	Ag-0.2at%Sb-4at%Cu合金	79.2	87.4	×
45	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Au合金	86.1	90.7	○
46	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Au合金	85.9	90.6	○
47	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Au合金	85.3	90.3	○
48	Ag-0.2at%Sb-3at%Au合金	81.4	88.4	○
49	Ag-0.2at%Sb-4at%Au合金	79.8	87.6	×
50	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd-0.5at%Cu合金	84.0	89.8	○
51	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd-0.5at%Au合金	84.0	89.9	○
52	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y-0.5at%Cu合金	83.9	89.8	○
53	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y-0.5at%Au合金	83.9	89.8	○
54	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd-0.5at%Cu合金	83.9	89.7	○
55	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd-0.5at%Au合金	83.9	89.8	○
56	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y-0.5at%Cu合金	83.8	89.7	○
57	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y-0.5at%Au合金	83.8	89.7	○
58	Ag-0.2at%Si合金	85.5	90.3	○
59	Ag-0.2at%Sn合金	85.0	89.9	○

【0049】

## 実験例3 [耐久性試験1: 熱的安定性の評価]

上記実験例2の反射率の測定に用いたものと同じ膜厚100nmの各Ag基合金薄膜に対して高温高湿試験(温度80℃-湿度90%RH-保持時間48時間)を施し、試験後に再び反射率を測定した。評価にあたっては、高温高湿試験前後の反射率変化の絶対値が5%以下(波長405nm)および1%以下(波長650nm)を示すものを高耐久性を有すると判定した。結果を表5、6に示す。

## 【0050】

表5、6から明らかな様に、本発明の規定要件を満たす試料番号2~57のAg基合金薄膜は、いずれも高耐久性を有している。これらに対して、純Ag(試料番号1)、Ag-Si合金(試料番号58)およびAg-Sn合金(試料番号59)の薄膜では所定の高耐久性が得られていない。なお、RhやPdやPtの添加効果はCuまたはAuの添加効果と同様である。

## 【0051】

【表 5】

耐久性(熱的安定性)評価の結果

試料番号	組成	高温高湿試験前後の 反射率変化 [%]		高耐久性
		波長 405nm	波長 650nm	
1	純Ag	-27.3	-3.0	×
2	Ag-0.005at%Bi合金	-1.4	-0.8	○
3	Ag-0.2at%Bi合金	-0.7	-0.3	○
4	Ag-0.4at%Bi合金	-0.5	-0.2	○
5	Ag-0.6at%Bi合金	-0.3	-0.1	○
6	Ag-0.005at%Sb合金	-1.6	-0.9	○
7	Ag-0.2at%Sb合金	-0.8	-0.4	○
8	Ag-0.4at%Sb合金	-0.6	-0.3	○
9	Ag-0.6at%Sb合金	-0.4	-0.2	○
10	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Nd合金	-0.6	-0.2	○
11	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Nd合金	-0.5	-0.1	○
12	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd合金	-0.3	-0.1	○
13	Ag-0.2at%Bi-2at%Nd合金	0.0	0.0	○
14	Ag-0.2at%Bi-3at%Nd合金	0.0	0.0	○
15	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Y合金	-0.6	-0.2	○
16	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Y合金	-0.5	-0.1	○
17	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y合金	-0.4	-0.1	○
18	Ag-0.2at%Bi-2at%Y合金	0.0	0.0	○
19	Ag-0.2at%Bi-3at%Y合金	0.0	0.0	○
20	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Nd合金	-0.7	-0.3	○
21	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Nd合金	-0.6	-0.2	○
22	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd合金	-0.4	-0.2	○
23	Ag-0.2at%Sb-2at%Nd合金	0.0	0.0	○
24	Ag-0.2at%Sb-3at%Nd合金	0.0	0.0	○
25	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Y合金	-0.7	-0.3	○
26	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Y合金	-0.6	-0.2	○
27	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y合金	-0.5	-0.2	○
28	Ag-0.2at%Sb-2at%Y合金	0.0	0.0	○
29	Ag-0.2at%Sb-3at%Y合金	0.0	0.0	○

【0052】

【表 6】

耐久性(熱的安定性)評価の結果

試料番号	組成	高温高温試験前後の 反射率変化 [%]		高耐久性
		波長 405nm	波長 650nm	
1	純Ag	-27.3	-3.0	×
30	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Cu合金	-0.6	-0.2	○
31	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Cu合金	-0.5	-0.1	○
32	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Cu合金	-0.4	-0.1	○
33	Ag-0.2at%Bi-3at%Cu合金	0.0	0.0	○
34	Ag-0.2at%Bi-4at%Cu合金	0.0	0.0	○
35	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Au合金	-0.6	-0.2	○
36	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Au合金	-0.5	-0.1	○
37	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Au合金	-0.4	-0.1	○
38	Ag-0.2at%Bi-3at%Au合金	0.0	0.0	○
39	Ag-0.2at%Bi-4at%Au合金	0.0	0.0	○
40	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Cu合金	-0.7	-0.3	○
41	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Cu合金	-0.6	-0.2	○
42	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Cu合金	-0.4	-0.1	○
43	Ag-0.2at%Sb-3at%Cu合金	0.0	0.0	○
44	Ag-0.2at%Sb-4at%Cu合金	0.0	0.0	○
45	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Au合金	-0.7	-0.3	○
46	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Au合金	-0.5	-0.2	○
47	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Au合金	-0.3	-0.1	○
48	Ag-0.2at%Sb-3at%Au合金	0.0	0.0	○
49	Ag-0.2at%Sb-4at%Au合金	0.0	0.0	○
50	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd-0.5at%Cu合金	0.0	0.0	○
51	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd-0.5at%Au合金	0.0	0.0	○
52	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y-0.5at%Cu合金	0.0	0.0	○
53	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y-0.5at%Au合金	0.0	0.0	○
54	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd-0.5at%Cu合金	0.0	0.0	○
55	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd-0.5at%Au合金	0.0	0.0	○
56	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y-0.5at%Cu合金	0.0	0.0	○
57	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y-0.5at%Au合金	0.0	0.0	○
58	Ag-0.2at%Si合金	-19.9	-2.1	×
59	Ag-0.2at%Sn合金	-18.4	-1.8	×

## 【0053】

## 実験例4 [耐久性試験2: 化学的安定性の評価]

上述の様に作製された膜厚15nmの各Ag基合金薄膜に対して、塩水浸漬試験（塩水濃度: NaClで0.05mol/l、塩水温度: 20℃、浸漬時間: 5分間）を行い、試験後の薄膜の外観変化を目視で観察した。評価にあたっては、変色や剥離などの外観変化が認められないものを高耐久性を有すると評価した。結果を表7、8に示す。

## 【0054】

表7、8から明らかな様に、本発明の規定要件を満たす試料番号2～57のAg基合金薄膜は、いずれも高耐久性を有している。これらに対して、純Ag（試料番号1）、Ag-Si合金（試料番号58）およびAg-Sn（試料番号59）の薄膜では、所定の高耐久性が得られていない。なお、RhやPdやPtの添加効果はCuまたはAuの添加効果と同様である。

## 【0055】



【表 7】

Ag系薄膜の塩水浸漬試験後の外観変化

試料番号	組成	塩水浸漬試験後の外観変化	高耐久性
1	純Ag	あり	×
2	Ag-0.005at%Bi合金	なし	○
3	Ag-0.2at%Bi合金	なし	○
4	Ag-0.4at%Bi合金	なし	○
5	Ag-0.6at%Bi合金	なし	○
6	Ag-0.005at%Sb合金	なし	○
7	Ag-0.2at%Sb合金	なし	○
8	Ag-0.4at%Sb合金	なし	○
9	Ag-0.6at%Sb合金	なし	○
10	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Nd合金	なし	○
11	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Nd合金	なし	○
12	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd合金	なし	○
13	Ag-0.2at%Bi-2at%Nd合金	なし	○
14	Ag-0.2at%Bi-3at%Nd合金	なし	○
15	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Y合金	なし	○
16	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Y合金	なし	○
17	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y合金	なし	○
18	Ag-0.2at%Bi-2at%Y合金	なし	○
19	Ag-0.2at%Bi-3at%Y合金	なし	○
20	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Nd合金	なし	○
21	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Nd合金	なし	○
22	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd合金	なし	○
23	Ag-0.2at%Sb-2at%Nd合金	なし	○
24	Ag-0.2at%Sb-3at%Nd合金	なし	○
25	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Y合金	なし	○
26	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Y合金	なし	○
27	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y合金	なし	○
28	Ag-0.2at%Sb-2at%Y合金	なし	○
29	Ag-0.2at%Sb-3at%Y合金	なし	○

【0056】

【表 8】

Ag系薄膜の塩水浸漬試験後の外観変化

試料番号	組成	塩水浸漬試験後の外観変化	高耐久性
1	純Ag	あり	×
30	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Cu合金	なし	○
31	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Cu合金	なし	○
32	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Cu合金	なし	○
33	Ag-0.2at%Bi-3at%Cu合金	なし	○
34	Ag-0.2at%Bi-4at%Cu合金	なし	○
35	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Au合金	なし	○
36	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Au合金	なし	○
37	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Au合金	なし	○
38	Ag-0.2at%Bi-3at%Au合金	なし	○
39	Ag-0.2at%Bi-4at%Au合金	なし	○
40	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Cu合金	なし	○
41	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Cu合金	なし	○
42	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Cu合金	なし	○
43	Ag-0.2at%Sb-3at%Cu合金	なし	○
44	Ag-0.2at%Sb-4at%Cu合金	なし	○
45	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Au合金	なし	○
46	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Au合金	なし	○
47	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Au合金	なし	○
48	Ag-0.2at%Sb-3at%Au合金	なし	○
49	Ag-0.2at%Sb-4at%Au合金	なし	○
50	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd-0.5at%Cu合金	なし	○
51	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd-0.5at%Au合金	なし	○
52	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y-0.5at%Cu合金	なし	○
53	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y-0.5at%Au合金	なし	○
54	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd-0.5at%Cu合金	なし	○
55	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd-0.5at%Au合金	なし	○
56	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y-0.5at%Cu合金	なし	○
57	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y-0.5at%Au合金	なし	○
58	Ag-0.2at%Si合金	あり	×
59	Ag-0.2at%Sn合金	あり	×

【0057】

実験例5 [耐久性試験3: 熱的安定性の評価]

上述の様にして作製された膜厚100nmの各Ag基合金薄膜について、Digital Instruments社製Nanoscope IIIa走査型プローブ顕微鏡を用いて、原子間力顕微鏡（AFM: Atomic Force Microscope）モードにより表面形態観察と表面粗度（平均粗さ: Ra）測定を行った。そして、AFM測定を行った薄膜を用いて高温高湿試験（温度80℃－湿度90%RH－保持時間48時間）を行い、試験後に再び表面形態観察と表面粗度（平均粗さ: Ra）を測定した。評価にあたっては、高温高湿試験前後で、いずれの平均粗さも1nm未満であったものを高耐久性を有すると判定した。結果を表9、10に示す。

**【0058】**

表9、10から明らかな様に、本発明の規定要件を満たす試料番号2～57のAg基合金薄膜は、いずれも高耐久性を有している。これに対して、純Ag（試料番号1）、Ag-Si合金（試料番号58）およびAg-Sn合金（試料番号59）の薄膜では所定の高耐久性が得られていない。なお、RhやPdやPtの添加効果はCuまたはAuの添加効果と同様である。

**【0059】**

【表 9】

Ag系薄膜の高温高湿試験前後の平均粗さ

試料番号	組成	高温高湿試験前後の 平均粗さ [nm]		高耐久性
		試験前	試験後	
1	純Ag	4.18	7.33	×
2	Ag-0.005at%Bi合金	0.63	0.93	○
3	Ag-0.2at%Bi合金	0.58	0.61	○
4	Ag-0.4at%Bi合金	0.55	0.58	○
5	Ag-0.6at%Bi合金	0.52	0.54	○
6	Ag-0.005at%Sb合金	0.65	0.95	○
7	Ag-0.2at%Sb合金	0.58	0.63	○
8	Ag-0.4at%Sb合金	0.56	0.59	○
9	Ag-0.6at%Sb合金	0.54	0.57	○
10	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Nd合金	0.58	0.60	○
11	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Nd合金	0.55	0.59	○
12	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd合金	0.52	0.56	○
13	Ag-0.2at%Bi-2at%Nd合金	0.45	0.48	○
14	Ag-0.2at%Bi-3at%Nd合金	0.44	0.48	○
15	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Y合金	0.57	0.60	○
16	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Y合金	0.56	0.59	○
17	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y合金	0.53	0.58	○
18	Ag-0.2at%Bi-2at%Y合金	0.47	0.53	○
19	Ag-0.2at%Bi-3at%Y合金	0.45	0.52	○
20	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Nd合金	0.58	0.62	○
21	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Nd合金	0.56	0.60	○
22	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd合金	0.53	0.58	○
23	Ag-0.2at%Sb-2at%Nd合金	0.47	0.50	○
24	Ag-0.2at%Sb-3at%Nd合金	0.47	0.49	○
25	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Y合金	0.58	0.63	○
26	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Y合金	0.55	0.61	○
27	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y合金	0.54	0.60	○
28	Ag-0.2at%Sb-2at%Y合金	0.46	0.54	○
29	Ag-0.2at%Sb-3at%Y合金	0.45	0.53	○

【0060】

【表10】

Ag系薄膜の高温高湿試験前後の平均粗さ

試料番号	組成	高温高湿試験前後の 平均粗さ [nm]		高耐久性
		試験前	試験後	
1	純Ag	4.18	7.33	×
30	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Cu合金	0.59	0.93	○
31	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Cu合金	0.58	0.90	○
32	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Cu合金	0.56	0.86	○
33	Ag-0.2at%Bi-3at%Cu合金	0.55	0.75	○
34	Ag-0.2at%Bi-4at%Cu合金	0.54	0.73	○
35	Ag-0.2at%Bi-0.01at%Au合金	0.59	0.94	○
36	Ag-0.2at%Bi-0.1at%Au合金	0.57	0.89	○
37	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Au合金	0.56	0.84	○
38	Ag-0.2at%Bi-3at%Au合金	0.54	0.76	○
39	Ag-0.2at%Bi-4at%Au合金	0.53	0.75	○
40	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Cu合金	0.59	0.95	○
41	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Cu合金	0.58	0.91	○
42	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Cu合金	0.57	0.88	○
43	Ag-0.2at%Sb-3at%Cu合金	0.56	0.78	○
44	Ag-0.2at%Sb-4at%Cu合金	0.54	0.77	○
45	Ag-0.2at%Sb-0.01at%Au合金	0.58	0.94	○
46	Ag-0.2at%Sb-0.1at%Au合金	0.58	0.90	○
47	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Au合金	0.57	0.86	○
48	Ag-0.2at%Sb-3at%Au合金	0.57	0.79	○
49	Ag-0.2at%Sb-4at%Au合金	0.55	0.77	○
50	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd-0.5at%Cu合金	0.50	0.55	○
51	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Nd-0.5at%Au合金	0.51	0.56	○
52	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y-0.5at%Cu合金	0.52	0.57	○
53	Ag-0.2at%Bi-0.5at%Y-0.5at%Au合金	0.51	0.55	○
54	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd-0.5at%Cu合金	0.52	0.58	○
55	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Nd-0.5at%Au合金	0.53	0.60	○
56	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y-0.5at%Cu合金	0.52	0.59	○
57	Ag-0.2at%Sb-0.5at%Y-0.5at%Au合金	0.54	0.59	○
58	Ag-0.2at%Si合金	0.68	1.17	×
59	Ag-0.2at%Sn合金	0.79	1.25	×

【0061】

上記表1~10の結果から明らかな様に、本発明の規定を満たす試料2~4, 6~8, 10~13, 15~18, 20~23, 25~28, 30~33, 35~38, 40~43, 45~48, 50~57のAg基合金薄膜は、高熱伝導率、高反射率、高耐久性の全てにおいて高性能を有している。特に、Ag-Bi合金（試料番号3）に希土類金属元素としてNdを添加したもの（試料番号10~14）やYを添加したもの（試料番号15~19）、またはCuを添加したもの（試料番号30~34）やAuを添加したもの（試料番号35~39）はAg-Bi合金（試料番号3）に比べて耐久性が向上している。同様にAg-Sb合金（試料番号7）に希土類金属元素としてNdを添加したもの（試料番号20~24）やYを添加したもの（試料番号25~29）、またはCuを添加したもの（試料番号40~44）やAuを添加したもの（試料番号45~49）は、Ag-Sb合金（試料番号7）に比べて耐久性が向上している。さらに、Ag-Bi合金（試料番号3）にNdとCuの双方を含有せしめたもの（試料番号50）、NdとAuを添加したもの（試料番号51）、YとCuを添加したもの（試料番号52）、YとAuを添加したもの（試料番号53）は、Ag-Bi合金に比べて耐久性がより一層向上している。同様に、Ag-Sb合金（試料番号7）にNdとCuを添加したもの（試料番号54）、NdとAuを添加したもの（試料番号55）、YとCuを添加したもの（試料番号56）、YとAuを添加したもの（試料番号57）は、Ag-Sb合金（試料番号7）に比べて耐久性がより一層向上している。

#### 【0062】

##### 【発明の効果】

本発明の光情報記録媒体用Ag基合金反射膜または半透過反射膜は前述のように高熱伝導率・高反射率・高耐久性を有するため、光情報記録媒体（特に高倍速DVDや次世代光ディスク）の記録再生特性と信頼性を格段に高めることが可能となる。また、本発明の光情報記録媒体用Ag基合金スパッタリングターゲットは、上述の反射膜あるいは半透過反射膜の成膜に好適に使用され、これを用いて成膜された反射膜や半透過反射膜は、合金組成と合金元素分布と膜厚の膜面内均一性に優れ、かつ不純物成分の含有量が少ないため、反射膜としての高性能（高熱伝導率、高反射率、高耐久性）が良好に引き出され、高性能かつ信頼性の高い光情報記録媒体の生産が可能となる。さらに、上述の反射膜および半透過反射膜を備える光情報記録媒体は、記録再生特性と信頼性を格段に高めることが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 純Agや従来のAg合金に比較して、高熱伝導率・高反射率・高耐久性を有するAg基合金を見出すことにより、高倍速DVDや次世代光ディスクに高い信頼性を付与し得る光情報記録媒体用Ag基合金反射膜または半透過反射膜、およびこれらの反射膜または半透過反射膜の成膜に使用される光情報記録媒体用Ag基合金スパッタリングターゲット、並びにこれらの反射膜または半透過反射膜を備える光情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 Biおよび/またはSbを合計で0.005～0.4%（原子%の意味、以下同じ）含有するAg基合金を用いる。

特願2002-239972

出願人履歴情報

識別番号

[000001199]

1. 変更年月日

2002年 3月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

氏 名

株式会社神戸製鋼所

2. 変更年月日

2003年 4月22日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

氏 名

株式会社神戸製鋼所